

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D01F 2/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/17118 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juni 1996 (06.06.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04634 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1995 (24.11.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 42 890.1 2. December 1994 (02.12.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PITOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Rainlein 15, D-63897 Miltenberg (DE). (74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: METHOD OF PRODUCING SHAPED CELLULOSE BODIES, AND YARN MADE OF CELLULOSE FILAMENTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FORMKÖRPER UND EIN GARN AUS CELLULOSISCHEN FILAMENTEN (57) Abstract <p>Described is a method of producing shaped cellulose bodies in which a solution of cellulose in a tertiary-amine <i>N</i>-oxide and, optionally, water is warm-shaped and the shaped solution cooled with air before being passed into a coagulation bath. The cooling is carried out using conditioned air with a water content of 0.1 to 7 g of water vapour per kg of dry air and a relative humidity of less than 85 %.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, wobei eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser in warmem Zustand geformt und die geformte Lösung vor dem Einbringen in ein Koagulationsbad mit Luft gekühlt wird. Zur Kühlung wird konditionierte Luft eingesetzt, die einen Wassergehalt von 0,1 bis 7 g Wasserdampf je kg trockene Luft aufweist und deren relative Feuchtigkeit weniger als 85 % beträgt.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LJ | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

**Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper
und ein Garn aus cellulosischen Filamenten**

* * *

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, wobei eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser in warmem Zustand geformt wird und die geformte Lösung vor dem Einbringen in ein Koagulationsbad mit Luft gekühlt wird, sowie ein Garn aus cellulosischen Filamenten.

Ein derartiges Verfahren wird in der WO 93/19230 beschrieben, wobei die Kühlung unmittelbar nach dem Formen erfolgen soll. Mit diesem Verfahren soll erreicht werden, daß die Klebrigkeit der frisch extrudierten Formkörper vermindert wird, so daß bei der Herstellung cellulosischer Fäden eine Spinnöse mit hoher Lochdichte eingesetzt werden kann. Zur Kühlung wird die geformte Lösung bevorzugt einem Gasstrom ausgesetzt.

Eine Kühlung der warmen geformten Lösung erfolgt bereits, wenn die geformte Lösung das Formungsorgan, beispielsweise eine Spinn Düse, in der typischerweise Temperaturen über 90°C vorliegen, verläßt und in den sogenannten Luftspalt gelangt. Als Luftspalt wird der Bereich zwischen dem Formungsorgan und dem Koagulationsbad, in dem die Cellulose gefällt wird, bezeichnet. Die Temperatur im Luftspalt ist niedriger als in der Spinn Düse, ist aber aufgrund der Wärmestrahlung durch die Spinn Düse und der durch den Enthalpiestrom der Formkörper resultierenden Erwärmung der Luft deutlich höher als Raumtemperatur. Durch die permanente Verdampfung von Wasser, das üblicherweise als Koagulationsbad verwendet wird, liegen somit im Luftspalt feuchtwarme Verhältnisse vor. Mit der in der WO 93/19230 vorgeschlagenen Maßnahme, die geformte Lösung unmittelbar nach der Formung zu kühlen, wird eine schnellere Abkühlung bewirkt, so daß die Klebrigkeit der geformten Lösung dementsprechend schneller abnimmt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein derartiges Verfahren insbesondere aber auch die Eigenschaften der damit hergestellten Formkörper, vorzugsweise Filamente, bzw. einem Filamentgarn, zu verbessern.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gelöst, wobei eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser in warmem Zustand geformt wird und die geformte Lösung vor dem Einbringen in ein Koagulationsbad mit Luft gekühlt wird, wobei zur Kühlung konditionierte Luft eingesetzt wird, die einen Wassergehalt von 0,1 bis 7 g Wasserdampf je kg trockene Luft aufweist und deren relative Feuchtigkeit weniger als 85% beträgt.

Vorzugsweise beträgt der Wassergehalt der konditionierten Luft 0,7 bis 4 g Wasserdampf je kg trockene Luft, insbesondere 0,7 bis 2 g. Die Kühlung kann mit strömender Luft erfolgen, wobei diese gegen die geformte Lösung geblasen oder von dieser abgesogen wird. Das Absaugen kann derart erfolgen, daß konditionierte Luft bereitgestellt wird und diese beispielsweise durch ein Bündel frischgesponnener Fasern oder Filamente hindurchgesogen wird. Besonders vorteilhaft ist eine Kombination von Anblasung und Absaugung.

Die geformte Lösung kann der konditionierten Luft über die gesamte Strecke bis zum Einbringen in das Koagulationsbad ausgesetzt werden oder nur über einen Teil dieser Strecke, wobei es von Vorteil ist, die Beaufschlagung mit der Luft im ersten Teil vorzunehmen, d.h. in dem Bereich des Luftspalts, der sich unmittelbar an das Formungsorgan anschließt. Die konditionierte Luft sollte unter einem Winkel von 0 bis 120°, vorzugsweise 90°, relativ zur Bewegungsrichtung der geformten Lösung strömen, wobei der Winkel von 0° einer Anströmung entgegengesetzt zur Laufrichtung der geformten Lösung entspricht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich in vorteilhafter Weise Fasern, insbesondere Filamente, Filme, Hohlfasern, Membranen, beispielsweise zum Einsatz in der Dialyse, Oxygenation oder Filtration, herstellen. Die Formung der Lösung zu einem gewünschten cellulosischen Formkörper kann mit bekannten Spinndüsen zur Herstellung von Fasern, Schlitzdüsen oder Hohlfadenspinndüsen erfolgen. Im Anschluß an die Formung, d.h. vor dem Einbringen der geformten Lösung in das Koagulationsbad, kann diese verstreckt werden.

Ein Garn aus cellulosischen Filamenten, hergestellt aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser, zeichnet sich dadurch aus, daß die Querschnittsflächen der Filamente einen Variationskoeffizienten kleiner als 12%, vorzugsweise kleiner als 10% aufweisen.

Wie bereits ausgeführt, ist eine Abkühlung der frisch-extrudierten Formkörper im Luftspalt von Vorteil, um so deren Klebrigkeit rascher zu verringern. Um überhaupt kühlen zu können, muß der Gasstrom naturgemäß eine Temperatur aufweisen, die unterhalb der der geformten Lösung liegt. Gemäß der WO 93/19230 wird ein Gasstrom eingesetzt, der eine Temperatur von -6 bis 24°C aufweist.

Es wurde nun aber gefunden, daß nicht die Temperatur als solche, sondern der Wassergehalt der Luft und deren relative Feuchtigkeit auf die Eigenschaften der cellulosischen Formkörper einen wesentlichen Einfluß haben. Der Wassergehalt von Luft in g Wasserdampf je kg trockener Luft wird oftmals auch als das Mischungsverhältnis bezeichnet. Im folgenden wird hierfür vereinfacht die Einheit g/kg verwendet. Insbesondere bei der Herstellung von Filamenten zeigte es sich, daß es wichtig ist, im Luftspalt möglichst konstante klimatische Bedingungen zu schaffen, d.h. üblicherweise auftretende Schwankungen des Umgebungsklimas auszuschalten. Insbesondere ist dabei wichtig, daß Schwankungen in der Luftfeuchtigkeit vermieden werden, und daß die Luft nur einen geringen Wassergehalt aufweist. Selbst bei Vorhandensein von Klimaanlage können jahreszeitliche Schwankungen und zum Teil auch tageszeitliche Schwankungen in Räumen nicht ausreichend unterdrückt werden. Weiterhin sollte die Konditionierung möglichst gleichmäßig erfolgen, da schon geringe

Instabilitäten bezüglich Anblasstärke und Anblasrichtung die Festigkeit, Dehnung und Titerkonstanz von Filamenten negativ beeinflussen.

Der Einfluß des Wassergehaltes bzw. des Mischungsverhältnisses zeigt sich bei der Filamentherstellung insbesondere in Unregelmäßigkeiten der Filamentquerschnitte. Bei einer Kühlung mit Luft von 20°C und einem Wassergehalt von 14 g/kg und einer relativen Feuchtigkeit von 94% beträgt der Variationskoeffizient der Filamentquerschnittsflächen 30% in einem Garn mit 50 Einzelfilamenten. Bei Reduzierung des Wassergehaltes auf 1,2 g/kg und einer relativen Feuchtigkeit von 8,5% erniedrigt sich der Variationskoeffizient bei gleicher Temperatur auf 5,8%. Selbst bei Einsatz von wärmerer Luft von beispielsweise 40°C, aber einem geringen Wassergehalt von 3,4 g/kg und einer relativen Feuchtigkeit von 7,4% resultiert ein Variationskoeffizient von 11,3%, der somit um einen Faktor 2,7 geringer ist als bei Verwendung von kühlerer Luft mit höherer Feuchtigkeit. Erfindungsgemäß ist es daher wesentlich, eine Konditionierung des Luftspaltes mit trockener Luft vorzunehmen. Die Temperatur der Kühlluft spielt dabei eher eine untergeordnete Rolle.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von weiteren Beispielen näher erläutert und beschrieben.

Die obengenannten und auch die im weiteren ausgeführten Beispiele wurden erhalten, indem eine Lösung aus 14 Gew.% des Zellstoffs Viscokraft ELV (International Paper Company) mit einem Polymerisationsgrad von 680, ca. 76 Gew.% N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) -einem tertiären Amin-N-oxid-, 10 Gew.% Wasser und 0,14 Gew.% Gallussäurepropylester als Stabilisator durch eine Spinn Düsenplatte mit

50 Düsenlöchern von jeweils 130 µm Düsenlochdurchmesser zu einem Filamentgarn versponnen wurde. Die in der Spinndüse ($T = 110^{\circ}\text{C}$) geformten Filamente wurden in einem Luftspalt von 18 cm Länge gekühlt. Im Luftspalt erfolgte eine Anblasung mit Luft mit einer Anblasgeschwindigkeit von 0,8 m/s rechtwinklig zum Fadenbündel. Die Luft wurde einseitig auf das Bündel geblasen, und die homogene Verteilung der Luft erfolgte mit sehr feinmaschigen Sieben mit einer Breite von 10 cm, und die Anblasung erfolgte über eine Strecke von 10 cm ab Düsenaustritt.

Die Filamente wurden im Luftspalt um einen Faktor 16 verstreckt und nach Durchlaufen eines Wasserbades zur Koagulation und nachgeschalteten Waschbädern zur Entfernung des NMMO getrocknet. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 420 m/min.

Die jeweils erhaltenen Filamentbündel wurden in einem Abstand von einem Meter 2 mal senkrecht zur Bündelachse durchgeschnitten. Die Querschnittsflächen der Filamente wurden mittels eines Lichtmikroskops (Vergrößerung 570 : 1) und einer Videokamera in ein Computer-Bild-Analyse-System (Quantimet 970) übertragen und ausgewertet. Die Fläche jedes Filaments wurde bestimmt. Aus dem Mittelwert der Filamentquerschnitte jedes untersuchten Bündels, wobei pro Bündel zwei Schnittbilder ausgewertet wurden, und der Standardabweichung wurde der Variationskoeffizient der Filamentquerschnittsfläche in Prozent als das Verhältnis von Standardabweichung zu Mittelwert berechnet.

Zur Herstellung von konditionierter Luft wurde von Raumluft ausgegangen, die eine Temperatur von 21°C , einen Wassergehalt von 9,2 g/kg und eine relative Feuchtigkeit von 60%

aufwies, und die zunächst über Filter gereinigt wurde. Zur Erhöhung des Mischungsverhältnisses wurde die Luft mit Wasserdampf gesättigter Luft (relative Feuchtigkeit 100%) von 80°C gemischt. Um einen Massenstrom $m(x)$ konditionierte Luft mit dem Wassergehalt x zu erhalten, wurde ein Massenstrom m_u Umgebungsluft mit dem Wassergehalt x_u mit einem Massenstrom wasserdampfgesättigter Luft m_h mit dem Wassergehalt x_h gemäß $m(x) = m_u + m_h$ gemischt. Das Mischungsverhältnis von m_u und m_h berechnet sich gemäß folgender Gleichung:

$$\frac{m_u}{m_h} = \frac{(x_h - x)(1 + x_u)}{(x - x_u)(1 + x_h)}$$

Der resultierende Luftstrom wurde anschließend auf die gewünschte Temperatur mit einem Wärmeaustauscher abgekühlt. Die relative Feuchtigkeit und der Wassergehalt wurde mit einem Psychrometer (ALMEMO 2290-2 mit Psychrometergeber AN 846 bzw. Feuchte-/ Temperaturfühler AFH 9646-2) bestimmt.

Zur Erniedrigung des Wassergehaltes wurde Umgebungsluft abgekühlt, bis diese eine relative Feuchtigkeit von 100% aufwies. Anschließend erfolgte eine weitere Abkühlung, und das auskondensierende Wasser wurde abgeschieden. Mit dieser Vorgehensweise ließ sich die Luft bis zu einem Wassergehalt von etwa 4 g/kg trocknen. Im Anschluß daran erfolgte eine Wiedererwärmung der Luft auf die gewünschte Temperatur. Die relative Feuchtigkeit und der Wassergehalt wurden mit dem Psychrometer gemessen.

Um konditionierte Luft mit einem Wassergehalt unter 4 g/kg zu erhalten, wurde die zuvor durch Auskondensieren

vorgetrocknete Luft mit einem Luftentfeuchter (Modell 120 KS der Firma Munters GmbH) weiter getrocknet. Die Wiedererwärmung der trockenen Luft erfolgte ebenfalls mit einem Wärmeaustauscher. Die Bestimmung der relativen Feuchtigkeit und des Wassergehaltes der Luft, die auf einen Wassergehalt von weniger als 4 g/kg getrocknet wurde, erfolgte mit einem spiegelgekühlten Taupunktsmesser (S4000 RS der Firma MICHELL Instruments).

In den nachfolgenden Tabellen sind die untersuchten Luftzustände, charakterisiert durch die Temperatur ($T/^{\circ}\text{C}$), den Wassergehalt ($x/(\text{g/kg})$) und die relative Feuchtigkeit ($rH/\%$), sowie die Variationskoeffizienten der Filamentquerschnittsflächen ($V/\%$) angegeben.

Tabelle I: Beispiele gemäß der Erfindung

| Beispiel | $T/^{\circ}\text{C}$ | $x/(\text{g/kg})$ | $rH/\%$ | $V/\%$ |
|----------|----------------------|-------------------|---------|--------|
| 1 | 6 | 4,7 | 80 | 8,1 |
| 2 | 6 | 1,8 | 30 | 5,0 |
| 3 | 10 | 1,7 | 22 | 5,0 |
| 4 | 10 | 2,3 | 30 | 6,1 |
| 5 | 10 | 3,0 | 39 | 6,6 |
| 6 | 10 | 3,8 | 50 | 6,5 |
| 7 | 10 | 4,8 | 62 | 7,7 |
| 8 | 10 | 5,4 | 68 | 8,5 |
| 9 | 10 | 0,9 | 11 | 5,0 |
| 10 | 20 | 1,2 | 9 | 5,8 |
| 11 | 21 | 1,0 | 7 | 5,4 |
| 12 | 21 | 2,1 | 14 | 8,0 |
| 13 | 21 | 3,1 | 20 | 9,8 |
| 14 | 31 | 2,1 | 8 | 8,4 |
| 15 | 40 | 3,4 | 7 | 11,3 |

Tabelle I zeigt deutlich, daß quasi unabhängig von der Temperatur der konditionierten Luft die niedrigsten Variationskoeffizienten der Filamentquerschnittsflächen resultieren, wenn die konditionierte Luft einen geringen Wassergehalt aufweist, wie bei den Beispielen Nr. 2, 3, 9, 10 und 11, bei denen bei Wassergehalten unterhalb von 2 g/kg der Variationskoeffizient nur in der Größenordnung von 5 bis 6 % liegt. Die relative Feuchtigkeit lag bei diesen Beispielen unterhalb 30%. Unter Einhaltung der erfindungsgemäßen Bedingungen ist der Variationskoeffizient selbst bei hoher Temperatur (Beispiel 15) niedriger als außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs bei erheblich tieferen Temperaturen.

Tabelle II: Vergleichsbeispiele

| Beispiel | T/°C | x/(g/kg) | rH/% | V/% |
|----------|------|----------|------|------|
| 16 | 6 | 5,1 | 87 | 16,1 |
| 17 | 10 | 7,5 | 97 | 14,5 |
| 18 | 11 | 8,0 | 97 | 16,8 |
| 19 | 12 | 8,2 | 92 | 20,8 |
| 20 | 12 | 8,9 | 100 | 21,9 |
| 21 | 20 | 14,0 | 94 | 30,0 |
| 22 | 21 | 9,2 | 60 | 23,4 |
| 23 | 21 | 13,7 | 89 | 26,6 |
| 24 | 21 | 15,4 | 100 | 31,6 |

Tabelle II verdeutlicht, daß außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs die Variationskoeffizienten der Filamentquerschnittsflächen oberhalb von 14% liegen und sogar Werte von über 30% erreicht werden. Derart hohe Schwankungen sind bei

der Herstellung von Filamentgarn unerwünscht, da sich diese bei der Verarbeitung zu textilen Flächengebilden negativ auswirken und insbesondere zu einer uneinheitlichen Färbung des Flächengebildes führen. Ebenso kann es aufgrund unterschiedlicher Festigkeiten der Einzelfilamente untereinander und in bezug auf das Garn zu Verarbeitungsproblemen kommen. Zudem wird mit den Beispielen 16 und 22 gezeigt, daß für die vorliegende Erfindung beide Forderungen, d.h. ein Wassergehalt unterhalb von 7 g Wasserdampf je kg trockene Luft und eine relative Feuchtigkeit unterhalb 85% gewährleistet sein müssen. Bei Beispiel 16 lag zwar der Wassergehalt in dem beanspruchten Bereich, jedoch wies die Luft eine höhere relative Feuchtigkeit auf, und es resultierte ein Variationskoeffizient von 16,1%. Beispiel 22 zeigt die Bedingungen der Umgebungsluft bei einer Temperatur von 21°C, bei einer relativen Feuchtigkeit von 60% und einem Wassergehalt von 9,2 g/kg. Bei diesem Beispiel liegt zwar die relative Feuchtigkeit in dem beanspruchten Bereich, nicht jedoch der Wassergehalt, und es resultiert ein Variationskoeffizient von 23,4%. Dieses Beispiel verdeutlicht darüber hinaus, daß es nicht ausreichend ist, eine Kühlung mit Umgebungsluft vorzunehmen, und daß es nicht ausreichend ist, eine einfache Anblasung mit Raumluft durchzuführen, die kühler ist als die üblicherweise im Luftspalt herrschende Temperatur, um eine Verbesserung textiler Eigenschaften zu erreichen.

* * *

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, wobei eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser in warmem Zustand geformt wird und die geformte Lösung vor dem Einbringen in ein Koagulationsbad mit Luft gekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kühlung konditionierte Luft eingesetzt wird, die einen Wassergehalt von 0,1 bis 7 g Wasserdampf je kg trockene Luft aufweist und deren relative Feuchtigkeit weniger als 85% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt 0,7 bis 4 g Wasserdampf je kg trockene Luft, vorzugsweise 0,7 bis 2 g beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlung mit strömender Luft erfolgt, wobei diese gegen die geformte Lösung geblasen und/oder von dieser abgesogen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die geformte Lösung der konditionierten Luft über die gesamte Strecke bis zum Einbringen in das Koagulationsbad ausgesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die geformte Lösung der konditionierten Luft über einen Teil der Strecke bis zum Einbringen in das Koagulationsbad ausgesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die geformte Lösung der konditionierten Luft im ersten Teil der Strecke ausgesetzt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die konditionierte Luft unter einem Winkel von 0° bis 120° , vorzugsweise 90° , relativ zur Bewegungsrichtung der geformten Lösung strömt, wobei der Winkel von 0° einer Anströmung entgegengesetzt zur Laufrichtung der geformten Lösung entspricht.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die geformte Lösung vor dem Einbringen in das Koagulationsbad verstreckt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Fasern, insbesondere Filamente, Filme, Hohlfasern und Membranen aus der Lösung hergestellt werden.
10. Garn aus cellulosischen Filamenten hergestellt aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und gegebenenfalls Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die Querschnittsflächen der Filamente einen Variationskoeffizienten kleiner als 12%, vorzugsweise kleiner als 10%, aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.
PCT/EP 95/04634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D01F D01D C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | WO,A,93 19230 (LENZING AG) 30 September 1993 cited in the application see claims ----- | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date, or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 1996

Date of mailing of the international search report

13 -05- 1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hellemans, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/04634

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| W0-A-9319230 | 30-09-93 | AT-A- 53792 | 15-02-95 |
| | | AU-B- 3621193 | 21-10-93 |
| | | BG-A- 98171 | 15-08-94 |
| | | CA-A- 2102809 | 18-09-93 |
| | | CN-A- 1078510 | 17-11-93 |
| | | CZ-A- 9302364 | 13-04-94 |
| | | EP-A- 0584318 | 02-03-94 |
| | | EP-A- 0671492 | 13-09-95 |
| | | HU-A- 65897 | 28-07-94 |
| | | JP-B- 7116305 | 13-12-95 |
| | | JP-T- 6507936 | 08-09-94 |
| | | PL-A- 301001 | 05-04-94 |
| | | SK-A- 127393 | 06-07-94 |
| | | ZA-A- 9301866 | 11-11-93 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales / Zeichen
PCT/EP 95/04634

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D01F2/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D01F D01D C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | WO, A, 93 19230 (LENZING AG) 30. September 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ----- | 1 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

13 -05- 1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hellemans, W

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des A. zeichen

PCT/EP 95/04634

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO-A-9319230 | 30-09-93 | AT-A- 53792 | 15-02-95 |
| | | AU-B- 3621193 | 21-10-93 |
| | | BG-A- 98171 | 15-08-94 |
| | | CA-A- 2102809 | 18-09-93 |
| | | CN-A- 1078510 | 17-11-93 |
| | | CZ-A- 9302364 | 13-04-94 |
| | | EP-A- 0584318 | 02-03-94 |
| | | EP-A- 0671492 | 13-09-95 |
| | | HU-A- 65897 | 28-07-94 |
| | | JP-B- 7116305 | 13-12-95 |
| | | JP-T- 6507936 | 08-09-94 |
| | | PL-A- 301001 | 05-04-94 |
| | | SK-A- 127393 | 06-07-94 |
| | | ZA-A- 9301866 | 11-11-93 |
| ----- | | | |